

8A



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1134572

A

4(51) С 08 Г 18/14

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3545517/23-05

(22) 26.01.83

(46) 15.01.85. Бюл. № 2

(72) П.И.Солодовник

(71) Ордена Трудового Красного Знамени институт химии древесины

АН. Латв.ССР

(53) 678.664(088.8)

(56) 1. Зингер П.А. и др. Получение и свойства пенопластов на основе поликарбодинимидов. Химия и технология полиуретанов, М., 1977, с. 97.

2. Патент США № 4166164, кл. 521-129, опубл.нк. 1979 (прототип).
(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОМАТЕРИАЛА С КАРБОДИНИМИДНЫМИ И ИЗОЦИДНУРДАТНЫМИ ГРУППАМИ путем одновременной конденсации и тримеризации изо-

цианата в присутствии катализатора обрезования карбодинимидных групп и карбоксилата щелочного металла, растворенных в гидроксилосодержащем соединении, и кремнийорганического стабилизатора, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью повышения прочностных характеристик конечного продукта, в качестве катализатора обрезования карбодинимидных групп используют раствор 0,001-0,100 эквивалента на 1 эквивалент изоцианата N-окси третичного амина в 0,01-0,50 эквивалентах гидроксилосодержащего соединения, причем на 1 эквивалент N-окси третичного амина берут 0,1-10,0 эквивалентов карбоксилата щелочного металла.

8 SU 1134572 A

Изобретение относится к получению пеноматериалов, содержащих карбодиimidные и изоциануратные группы, и может быть использовано в строительстве, машиностроении, судостроении и авиационной промышленности.

Известен способ получения пеноматериала с карбодиimidными группами путем конденсации изоцианата в присутствии катализаторов карбодиимидообразования: алкил- или арилфосфоленооксидов [1].

Пенополикарбодиимида, полученные по известному способу, характеризуются низкой плотностью и прочностью, открытой пористостью.

Для улучшения свойств пенополикарбодиимида его после вспенивания дополнительно термообрабатывают.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности является способ получения пеноматериала с карбодиimidными и изоциануратными группами путем одновременной конденсации и тримеризации изоцианата в присутствии катализатора образования карбодиimidных групп и карбоксилата щелочного металла, растворенных в гидроксилсодержащем соединении, и кремнийорганического пеностабилизатора в качестве катализатора образования карбодиimidных

групп используют раствор 0,001-0,100 эквивалента на 1 эквивалент изоцианата N-окиси третичного амина в 0,01-0,50 эквивалентах гидроксилсодержащего соединения, причем на 1 эквивалент N-окиси третичного амина берут 0,1-10,0 эквивалентов карбоксилата щелочного металла.

В качестве гидроксилсодержащего соединения используют низкомолекулярные спирты, простые или сложные полизифирполиолы, эпоксидные смолы, фенольформальдегидные смолы или их смеси между собой.

Получаемые пеноматериалы, содержащие в структуре одновременно карбодиimidные и изоциануратные группы, характеризуются прочностью выше, чем у пеноматериала только с карбодиimidными группами. В результате не требуется дополнительной термообработки.

Однако при использовании в качестве катализаторов сочетаний спиртов, аминоспиртов и производных триазина с карбоксилатами щелочных металлов, карбодиимидообразование имеет место лишь как побочный процесс. Содержание карбодиimidных групп в таких пенах совершенно незначительно, но свойствам они на отличаются от изоциануратных и не имеют каких-либо преимуществ перед ними. При использовании в качестве катализатора карбодиимидообразования фосфоленооксидов можно получать пены с высоким содержанием карбодиimidных групп в материале. Однако в этом случае прочность получаемых пен ниже прочности полиуретановых и полизоциануратных

пен при той же плотности, токсичность фосфоленооксидов обуславливает токсичность процесса получения пены и токсичность самих пен.

Целью изобретения является повышение прочностных характеристик ко-ничного продукта.

Указанныя цель достигается тем, что согласно способу получения пеноматериала с карбодиimidными и изоциануратными группами путем одновременной конденсации и тримеризации изоцианата в присутствии катализатора образование карбодиimidных групп и кар-

боксилата щелочного металла, растворенных в гидроксилсодержащем соединении, и кремнийорганического пеностабилизатора в качестве катализатора образования карбодиimidных

групп используют раствор 0,001-0,100 эквивалента на 1 эквивалент изоцианата N-окиси третичного амина в 0,01-0,50 эквивалентах гидроксилсодержащего соединения, причем на 1 эквивалент N-окиси третичного амина берут 0,1-10,0 эквивалентов карбоксилата щелочного металла.

В качестве гидроксилсодержащего соединения используют низкомолекулярные спирты, простые или сложные полизифирполиолы, эпоксидные смолы, фенольформальдегидные смолы или их смеси между собой.

Применяемые в качестве катализатора карбодиимидообразования фосфоленооксиды, как и все фосфорорганические соединения, являются токсичными соединениями. При вспенивании они не изменяются и в процессе эксплуатации пен происходит постепенное их выделение. Выделение это ускоряется при повышенных температурах, при которых, также возможно их разложение с образованием еще более токсичных фосфинов. Применение в качестве катализатора карбодиимидообразования N-окисей третичных аминов, которые не только менее летучи (из-за их солевой природы), но и менее токсичны (так, например, окись третиатиаминодержится в рыбе и в живых тканях), приводит к значительному снижению токсичности процесса вспенивания и токсичности самого пеноматериала. Почти полное снижение токсичности может быть достигнуто применением N-окисей гидроксилсодержащих третичных аминов, таких как

окись N,N-диметилэтаноламина, окись N-этилэтаноламина, окись триэтаноламина и других им подобных соединений. Эти окиси связываются изоцинатом при вспенивании и не выделяются при эксплуатации.

Повышение прочности пен является следствием конкретного соотношения скоростей карбодинимидообразования, сопровождающегося газовыделением, и 10 тримеризации, приводящей к сшивке полимера. При этом N-окиси третичных аминов не только катализируют образование карбодинимида, но и выступают в роли сокатализатора тримеризации изо-¹⁵ цианата совместно с карбоксилатами.

Соотношение карбодинимидных и изоциануратных групп в полимере регулируют соотношением N-окиси третичного амина; карбоксилата щелочного металла и гидроксилсодержащего соединения.

Управление параметрами вспенивания осуществляют изменением общего содержания катализаторов в рецептуре 25 или добавлением карбоновых кислот, желательно тех же самых, щелочные соли которых используются в качестве катализатора в данной рецептуре. Кислоты замедляют вспенивание тем сильнее, 30 чем больше их добавлено.

Катализаторами карбодинимидообразования в данном способе являются N-окиси алфатических (триметиламин, триэтиламин, N,N-диметилэтаноламин, 35 триэтаноламин и т.п.), алициклических (N,N-диметилциклогексиламин, N-метилциклогексиламин, N-циклогексилдиэтаноламин, N,N-диметилцикlopентиламин и т.п.) и гетероциклических (N-метил-40 пиперидин, N-этанолиперидин, N,N-диметилпиперазин, N-метилпирролидин, триэтилендиамин и т.п.) третичных аминов. Окиси ароматических взаимодействующих гетероциклов и ароматических 45 третичных аминов, такие как окись пиридина и окись N,N-диметиланилина, являются слабыми катализаторами карбодинимидообразования и их применять не рекомендуется. Так как все окиси третичных аминов являются гигроскопичными соединениями и полное удаление влаги из них часто сопряжено с большими трудностями, то иногда удобнее использовать их гидраты.

Катализаторами тримеризации изоцианата в данном способе являются соли лития, натрия и калия одно- или

двухосновных карбоновых кислот, таких как муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, молочная, олеиновая, янтарная, винная и т.п.

Карбоксилат щелочного металла и N-окись третичного амина перед вспениванием растворяют либо в низкомолекулярном спирте, либо в простом или сложном полизифрполиоле, либо в эпоксидной смоле, либо в фенолформальдегидной смоле, либо в смеси перечисленных гидроксилсодержащих соединений.

В качестве низкомолекулярного спирта используют одно или многоатомные первичные и вторичные спирты, такие как метанол, этанол, бутанол, метилцеллозоль, этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоли, бутандиолы, глицерин и др.

В качестве простых полизифрполиолов используют продукты оксиалкирования многоатомных спиртов, углеводов и аминов.

В качестве сложных полизифрполиолов используют продукты взаимодействия многоатомных спиртов с карбоновыми кислотами.

В качестве эпоксидных смол применяют продукты взаимодействия эпихлоргидрина с дифенилолпропаном или другими соединениями, содержащими подвижные атомы водорода.

В качестве фенолформальдегидных смол применяют жидкие продукты конденсации фенола или его производных с формальдегидом.

Хорошие результаты дает применение смесей перечисленных гидроксилсодержащих соединений, например, низкомолекулярного спирта с простым или сложным полизифрполиолом, эпоксидной смолы с простым полизифрполиолом, фенолформальдегидной смолы с простым полизифрполиолом и т.д. Так как многие карбоксилаты щелочных металлов плохо растворяются в сложных и простых полизифрполиолах, эпоксидных смолах и фенолформальдегидных смолах, их удобнее преварительно растворять в низкомолекулярном спирте, воде или смеси воды и спирта, а затем уже сшивать с указанными гидроксилсодержащими соединениями.

При использовании значительных количеств гидроксилсодержащих соединений, кроме N-окисей и карбоксилатов щелочных металлов, в рецептуру

можно дополнительно вводить обычные катализаторы уретанообразования — третичные амины, соли алюминия и металлоорганические соединения.

Согласно предлагаемому способу пеноматериалы, содержащие карбодиимидные и изоциануратные группы, могут быть получены на основе изоцианатов с функциональностью ≥ 2, например изомеров тодуилендиизоцианата, 4,4'-дифенилметандиизоцианата, полизоцианата, также различных предполимеров с концевыми изоцианатными группами.

Вспенивание материалов происходит за счет выделения углекислого газа при образовании карбодиимида, но при необходимости могут быть использованы и обычные вспенивающие агенты — вода или галогенуглеводороды.

Эффективными пеностабилизаторами при получении пен являются кремнийорганические пеностабилизаторы, например, блок-сополимер полиорганосилоксана и полиоксиаликленена.

Для повышения огнестойкости пеноматериалов, содержащих карбодиимидные и изоциануратные группы, вводят обычные антипирены аддитивного типа — три (2-хлорэтил) фосфат три (2-хлорпропил) фосфат, гидроокись алюминия. Особенно эффективно совместное введение три (2-хлорэтил) фосфата и крахмала, позволяющее получать огнестойкие пены, не меняющие своих размеров при обугливании в пламени.

Получение пен по предлагаемому способу осуществляют следующим образом.

В гидроксилсодержащем соединении или смеси гидроксилсодержащих соединений растворяют карбоксилат щелочного металла и N-окись третичного амина. В эту смесь вводят пеностабилизатор, вспенивающий агент (если требуется) и целевые добавки (антипирены, наполнители, красители, пластификаторы и т.п.). Целевые добавки могут вводиться и в изоцианатный компонент. Полученные таким образом полиольный и изоцианатный компоненты могут сохраняться длительное время и смешивают их непосредственно перед вспениванием. Переработка такой двухкомпонентной системы в пеноматериал может осуществляться на обычном оборудовании, предназначенному для переработки полиуретановых ком-

позитов либо заменой, либо напылением.

Пример 1. В емкости объемом 300 мл растворяют 5,48 г (0,056 г-экв) ацетата калия и 5,48 г (0,059 г-экв) гидрата N-окси триметиламина и 5,48 г этиленгликоля. Затем к этому раствору добавляют 2,0 г пеностабилизатора КЭП-2 и перемешивают. После добавления 137,0 г полизоцианата (1 г-экв) и перемешивания в течение 5 с смесь вспенивается.

Пример 2. Аналогично примеру 1 смешивают раствор 3,88 г (0,0396 г-экв) ацетата калия и 3,88 г (0,0717 г-экв) гидрата N-окси триметиламина и 3,88 г (0,125 г-экв) этиленгликоля с 30,0 г эпоксидной смолы ЭЛ-20, 10,0 г три (2-хлорэтил)фосфата, 2,0 г КЭП-2 и 137,0 г полизоцианата (содержание НСО-групп 30,6%).

Пример 3. Аналогично примеру 1 смешивают раствор 0,98 г (0,01 г-экв) ацетата калия и 3,0 г (0,0256 г-экв) N,N'-диокситетраэтилдиаминизопропанола и 2,4 г (0,077 г-экв) этиленгликоля с 2,0 г КЭП-2 и 137,0 г (1 г-экв) полизоцианата.

Пример 4. Аналогично примеру 1 смешивают раствор 0,98 г (0,01 г-экв) ацетата калия и 3,0 г (0,021 г-экв) N-окиси N-бутилпирролидона в 2,4 г (0,077 г-экв) этиленгликоля с 2,0 г КЭП-2 и 137,0 г (1 г-экв) полизоцианата.

Пример 5. Аналогично примеру 1 смешивают раствор 0,98 г (0,01 г-экв) ацетата калия и 2,8 г (0,039 г-экв) N,N'-диокси триэтилэтиламина в 3,1 г (0,1 г-экв) этиленгликоля с 2,0 г КЭП-2 и 137,0 г (1 г-экв) полизоцианата.

Пример 6. Аналогично примеру 1 смешивают раствор 0,98 г (0,01 г-экв) ацетата калия и 3,0 г (0,02 г-экв) N-окиси N-этилдиэтаноламина в 2,4 г (0,077 г-экв) этиленгликоля с 2,0 г КЭП-2 и 137,0 г (1 г-экв) полизоцианата.

Пример 7. Аналогично примеру 1 смешивают раствор 2,85 г (0,0291 г-экв) ацетата калия и 2,85 г (0,0248 г-экв) N,N'-диокси N,N'-дигидроксибутилтартарина в 5,7 г (0,15 г-экв) пропиленгликоля с 11,5 г три (2-

хлорэтил) фосфата, 2,0 г КЭП-2 и 137,0 г (1 г-экв) полизицианата.

П р и м е р 8. Аналогично примеру 1 смешивают раствор 0,98 г (0,01 г-экв) ацетата калия и 0,143 г (0,001 г-экв) N-окиси N-бутилпирролидина в 7,6 г (0,1 г-экв) метилцеллюзольва с 30,0 г эпоксидной смолы ЭД-20, 25,0 г (0,156 г-экв) оксипропилированного ксилита (лапрол -805Б), 2,0 г КЭП-2 и 137,0 г (1 г-экв) полизицианата.

П р и м е р 9. Аналогично примеру 1 смешивают раствор 0,98 г (0,01 г-экв) ацетата калия и 21,1 г (0,1 г-экв) N-окиси N-бензандиэтаноламина в 20,0 г (0,377 г-экв) диэтленгликоля с 30,0 г (0,187 г-экв) лапрола - 805Б, 50,0 г (0,05 г-экв) лапрола - 3003, 3,0 г КЭП-2 и 137,0 г (1 г-экв) полизицианата.

П р и м е р 10. Аналогично примеру 1 смешивают раствор 2,47 г (0,03 г-экв) ацетата натрия и 2,74 г (0,023 г-экв) N-окиси триэтиламина в 15,5 г (0,5 г-экв) этиленгликоля с 2,0 г КЭП-2 и 137,0 г (1 г-экв) полизицианата.

П р и м е р 11. Аналогично примеру 1 смешивают раствор 2,2 г (0,0225 г-экв) ацетата калия и 2,74 г (0,0234 г-экв) N-окиси триэтиламина в 20,0 г (0,22 г-экв) 1,4-бутилгликоля с 2,0 г КЭП-2 и 137,0 г (1 г-экв) полизицианата.

П р и м е р 12. Аналогично примеру 1 смешивают раствор 1,96 г (0,02 г-экв) ацетата калия и 2,34 г (0,02 г-экв) N-окиси триэтиламина в 4,58 г (0,147 г-экв) этиленгликоля с 2,0 г КЭП-2 и 137,0 г (1 г-экв) полизицианата.

П р и м е р 13. Аналогично примеру 1 смешивают раствор 1,96 г (0,02 г-экв) ацетата калия и 2,34 г (0,02 г-экв) N-окиси триэтиламина в 4,56 г (0,147 г-экв) этиленгликоля с 2,0 г КЭП-2, 13,7 г эпоксидной смолы ЭД-20 и 137,0 г (1 г-экв) полизицианата.

П р и м е р 14. Аналогично примеру 1 смешивают раствор 1,96 г (0,02 г-экв) ацетата калия и 2,34 г (0,02 г-экв) N-окиси триэтиламина в 4,58 г (0,147 г-экв) этиленгликоля с 2,0 г КЭП-2, 13,7 г лапрола - 805Б, 137,0 г (1 г-экв) полизицианата.

П р и м е р 15. Аналогично примеру 1 смешивают раствор 1,96 г (0,02 г-экв) ацетата калия и 2,34 г (0,02 г-экв) N-окиси триэтиламина в 4,58 г (0,147 г-экв) этиленгликоля с 2,0 г КЭП-2, 27,4 г (0,17 г-экв) лапрола - 805Б и 137,0 г (1 г-экв) полизицианата.

П р и м е р 16. Аналогично примеру 1 смешивают раствор 1,96 г (0,02 г-экв) ацетата калия и 2,34 г (0,02 г-экв) N-окиси триэтиламина в 4,58 г (0,147 г-экв) этиленгликоля с 2,0 г КЭП-2, 2,5 г (0,042 г-экв) уксусной кислоты и 137,0 г (1 г-экв) полизицианата.

П р и м е р 17. Аналогично примеру 1 смешивают раствор 1,96 г (0,02 г-экв) ацетата калия и 2,34 г (0,02 г-экв) N-окиси триэтиламина в 4,58 г (0,147 г-экв) этиленгликоля с 2,0 г КЭП-2, 137,0 г (0,043 г-экв) полиэтиленгликольадипината и 137,0 г (1 г-экв) полизицианата.

П р и м е р 18. Аналогично примеру 1 смешивают раствор 1,96 г (0,02 г-экв) ацетата калия и 7,02 г (0,06 г-экв) N-окиси триэтиламина в 4,58 г (0,147 г-экв) этиленгликоля с 2,0 г КЭП-2 и 137,0 (1 г-экв) полизицианата.

П р и м е р 19. Аналогично примеру 1 смешивают раствор 1,96 г (0,02 г-экв) ацетата калия и 2,34 г (0,02 г-экв) N-окиси триэтиламина в 4,58 г (0,147 г-экв) этиленгликоля с 2,0 г КЭП-2, 20,0 г фенолформальдегидной смолы ФРВ-1А и 137,0 г (1 г-экв) полизицианата.

П р и м е р 20.. Аналогично примеру 1 смешивают раствор 0,75 г (0,0077 г-экв) ацетата калия и 0,9 г (0,0077 г-экв) N-окиси триэтиламина в 1,5 г (0,05 г-экв) этиленгликоля с 2,0 г КЭП-2, 16,0 г (0,1 г-экв) лапрола - 805Б, 16,0 г эпоксидной смолы ЭД-20, 16,0 г три (2-хлорэтил) фосфата и 137,0 г (1 г-экв) полизицианата.

П р и м е р 21. Аналогично примеру 1 смешивают раствор 1,5 г (0,0153 г-экв) ацетата калия и 1,8 г (0,0153 г-экв) N-окиси триэтиламина в 3,5 г (0,113 г-экв) этиленгликоля с 2,0 г КЭП-2, 16,0 г эпоксидной смолы ЭД-20, 16,0 г три (2-хлорэтил)

9
фосфата, 1,7 г (0,028 г-экв) уксусной кислоты и 137,0 г (1 г-экв) полизоцианата.

Параметры вспенивания и физико-механические свойства пеноматериалов приведены в таблице.

Пример 22 (контрольный).

Аналогично примеру 1 смешивают раствор 0,59 г (0,006 г-экв) ацетата калия и 0,7 г (0,006 г-экв) N-окиси триэтиламина в 1,35 г (0,0436 г-экв) этиленгликоля с 2,0 г ОП-7, 53,0 г таллового масла, 22,0 г тринэтаноламина, 15,0 г три(2-хлорэтил) фосфата и 137,0 (1 г-экв) полизоцианата.

Для сравнения приводим данные о прочности изоцианурат-карбодиimidных материалов, содержащих 50 и 30% карбодиimidных групп (в пересчете на исходные NCO-группы). Согласно этому источнику при плотности 20 кг/м³ изоцианурат-карбодиimidный пенопласт (50% карбодиimidных групп в пересчете на NCO) имеет предел прочности на сжатие 0,06 МПа, а при плотности 47 кг/м³ (30% карбодиimidных групп в пересчете на NCO) - 0,18 МПа. При примерно той же плотности и содержании карбодиimidных групп пенома-

1134572

10

териалы, получаемые по данному способу, имеют прочность 0,11 МПа (пример 1, плотность пеноматериала 16,3 кг/м³) и 0,24 МПа (пример 12, плотность пеноматериала 43,5 кг/м³), т.е. соответственно на 83 и 33% больше.

Таким образом, предложенный способ позволяет получать пеноматериалы с высокой удельной прочностью в широком диапазоне плотностей. Эти материалы отличаются от полизоциануратных отсутствием хрупкости, а от полиуретановых - повышенными теплостойкостью и огнестойкостью.

Высокая универсальность предложенной каталитической системы дает возможность использовать самое разнообразное гидрооксидсодержащее сырье и получать как жесткие, так и полужесткие пены.

Замена дорогих и дефицитных фосфоленоксидов на менее дефицитные и более дешевые N-окиси третичных аминов приводит к значительному снижению стоимости карбодиimidизоциануратных пен, снижению их токсичности и повышению технологичности процесса их получения.

Пример	Время старта, с	Время подъема пены, с	Кажущаяся плотность пеноматериала, кг/м ³	Предел прочности на сжатие, МПа
1	2	3	4	5
1	6	15	16,3	0,11
2	6	25	19,1	0,07
3	15	110	71,5	0,74
4	6	35	88,7	0,86
5	20	50	65,1	0,45
6	12	135	63,7	0,40
7	6	30	34,1	0,16
8	15	25	187,2	3,81
9	3	9	62,3	0,10
10	12	30	38,1	0,15
11	11	80	44,5	0,20

Продолжение табл.

1	2	3	4	5
12	5	15	43,5	0,24
13	6	25	58,0	0,43
14	7	30	47,6	0,31
15	8	38	55,3	0,29
16	12	50	21,3	0,12
17	7	25	43,2	0,21
18	3	10	14,8	0,08
19	6	40	47,0	0,15
20	7	30	82,6	0,79
21	13	60	42,8	0,26
22	10	45	151,3	2,63

Составитель С.Пурни
 Редактор Т.Веселова Техред С.Йовжий Корректор В.Сирожмай

Заказ 10027/23 Тираж 475 Подписанное
 ВНИИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 6